Paris

ORSAY

N° d'ordre

192

SUR LES NIVEAUX PROFONDS INTRODUITS DANS LA BANDE INTERDITE DU SILICIUM PAR IRRADIATION AVEC DES ELECTRONS DE 300 keV

Article Principal

recouvrant en partie la thèse de Doctorat d'Etat enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro AO 1191

de

André VAPAILLE

soutenue le 9 Novembre 1966 à la Faculté des Sciences d'Orsay, devant le jury :

MM. P. GRIVET
P. BARUCH
M. RODOT
DUMAS

-:-:-:-:-:-

Ann. Phys., t. 3, 1968, pp. 5-12

MÉMOIRES DE THÈSES

LABORATOIRE D'ÉLECTRONIQUE FONDAMENTALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
(Professeur P. GRIVET)
Bâtiment 220, Faculté des Sciences — 91 - Orsay

SUR LES NIVEAUX PROFONDS INTRODUITS DANS LA BANDE INTERDITE DU SILICIUM PAR IRRADIATION AVEC DES ÉLECTRONS DE 300 keV (*)

Par

A. VAPAILLE

RÉSUMÉ

Nous avons étudié l'influence des niveaux profonds introduits dans la bande interdite du Silicium par irradiation avec des électrons de basse énergie, sur deux propriétés électriques de ce matériau, la conductivité et la durée de vie des porteurs en excès.

Nous avons irradié des échantillons massifs et des couches épitaxiales.

On montre que les électrons de basse énergie introduisent dans la demi-bande supérieure, à côté du niveau bien connu du centre A en $E_c - 0{,}17$ eV, un niveau accepteur en $E_c - 0{,}13$ eV ; sa présence n'a pu être mise en évidence que dans les matériaux contenant peu d'oxygène. Dans la demi-bande inférieure un centre donneur très profond est introduit avec une concentration proportionnelle au dopage.

ABSTRACT

The subject of our study has been the effects of introducing deep levels into the forbidden band of silicon, by irradiation with low energy electrons, on two electrical properties of this material: the conductivity and the lifetime of the excess carriers. We irradiated ordinary samples and epitaxial films.

Low energy electrons are shown to introduce into the upper halfband, besides the familiar level of centre A at $E_c - 0{,}17$ eV, an acceptor level at $E_c - 0.13$ eV ; its presence could only be demonstrated in materials poor in oxygen. In the lower halfband a very deep donor centre is introduced, in a concentration proportional to the doping.

(*) Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay, le 9 novembre 1966, devant la commission d'examen : M. P. GRIVET, *président* ; MM. P. BARUCH, M. RODOT, DUMAS, *examinateurs*.

N° d'enregistrement C. N. R. S. AO 1191.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

PREMIÈRE PARTIE

ÉCHANTILLONS DE SILICIUM IRRADIÉS AVEC DES ÉLECTRONS D'ÉNERGIE INFÉRIEURE A 300 KEV

Effets du rayonnement utilisé

Les électrons de forte énergie produisent deux effets dans le silicium. 1° Ils créent des défauts c'est-à-dire déplacent des atomes de leur site cristallin. Pour que le déplacement ait lieu, il faut que l'énergie communiquée à l'atome cible soit supérieure à 13 eV [1] ; ce qui correspond à une énergie de l'électron incident supérieure à 145 keV. 2° Ils provoquent une ionisation par arrachement d'électrons aux atomes de silicium, ce qui revient à la création de paires « électron-trou ».

Nos échantillons ont été irradiés avec des électrons d'environ 280 keV. Ces particules étant peu pénétrantes, les défauts créés sont répartis de façon inhomogène. La concentration N_D de défauts créés à une profondeur de pénétration x est donnée par :

$$N_D(x) = N \int_{145\ keV}^{280\ keV} [\Phi(E, x) - \Phi(E + dE, x)] \sigma_D(E) dE \qquad (1)$$

N concentration des atomes de silicium, $\Phi(E, x)$ flux d'électrons d'énergie supérieure à E à la profondeur x, $\sigma_D(E)$ section efficace de création de défaut. Nous avons déterminé $N_D(x)$ au moyen d'une calculatrice numérique CAB 500, en utilisant pour σ_D l'expression donnée par Seitz [2] (Chapitre III, § 11) et pour $\Phi(E, x)$ la formule empirique de Makhov [3]. Le résultat est donné figure 1, courbe 1 : on voit que l'endommagement s'étend jusqu'à une centaine de microns à l'intérieur du cristal.

Pour mesurer la durée de vie des porteurs en excès, nous utilisons les propriétés ionisantes des électrons de forte énergie. Afin de créer les paires électron-trou dans la région endommagée du cristal, on réduit l'énergie du faisceau à 100 keV environ pendant cette mesure. La répartition des paires créées peut se déduire de la formule :

$$N_I(x) = w^{-1} \int_0^{100\ keV} [\Phi(E, x) - \Phi(E + dE, x)] \left(\frac{dE}{dx}\right) dE \qquad (2)$$

dE/dx est la perte d'énergie, à l'énergie E, par centimètre de parcours ; w est l'énergie nécessaire à la création d'une paire [4] [5] [6]. Il faut considérer la totalité du spectre d'énergie des électrons, le seuil de création de paires étant de quelques centaines d'électron-volts. Nous avons calculé $N_I(x)$, en utilisant pour dE/dx l'expression donnée par Seitz [2] (Chapitre V, § 18). Le résultat est donné sur la figure 1, courbe 2 : on voit que les porteurs en excès sont bien créés dans la région endommagée du cristal.

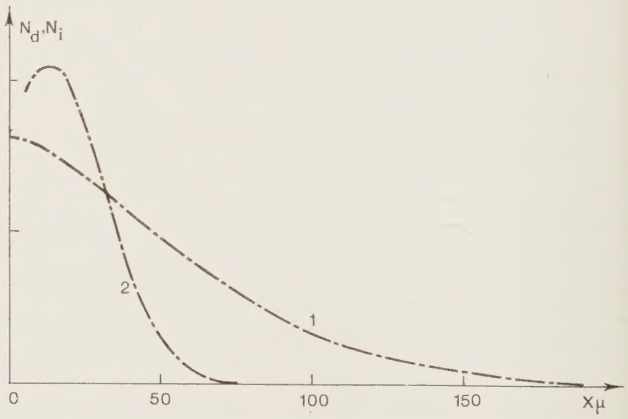

FIG. 1. — *Courbe 1 : Concentration (unité arbitraire) des défauts créés par des électrons de 280 keV en fonction de la profondeur de pénétration en micron. Courbe 2 : Concentration (unité arbitraire) des paires électron trou créées par des électrons de 100 keV en fonction de la profondeur de pénétration en microns.*

Rappel sur les niveaux introduits dans la bande interdite du silicium par les défauts dus au rayonnement

Des mesures variées portant sur la conductivité, la durée de vie, la photoconductivité, l'absorption infrarouge, la résonance paramagnétique électronique, etc., ont été effectuées par de nombreux expérimentateurs (*) et certaines propriétés des défauts d'irradiation ont pu être ainsi déterminées. On a établi que la lacune et l'interstitiel, créés par le déplacement d'un atome de silicium, migrent dans le réseau cristal-

(*) Voir les comptes rendus des conférences de Gatlinburg dans *J. A. P.*, août 1959 ; de Kyoto dans *J. of Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, III ; de Royamont, éditions Dunod, 1965.

UNIV. LEIDEN BIBL.

lin et vont s'associer avec des impuretés. Un certain nombre de niveaux d'énergie, situés dans la bande interdite, ont été attribués à ces associations. Dans la *demi-bande supérieure* trois niveaux profonds ont été reportés [7] : 1° un niveau accepteur voisin de E_c — 0,16 eV, attribué à une association lacune-oxygène (centre A), ayant les états de charge — et 0. Ce niveau a été observé par la majorité des expérimentateurs, en raison de sa vitesse d'introduction élevée ; 2° un niveau accepteur voisin de E_c — 0,45 eV, attribué à une association lacune-phosphore (centre E), ayant les états de charge — et 0 ; 3° le niveau supérieur de la bilacune que nous ne pouvions observer dans nos expériences, le rayonnement utilisé ayant une énergie trop faible. Dans la *demi-bande inférieure* un très grand nombre de niveaux ont été reportés, quelques-uns seulement ont été identifiés. Citons en particulier : un niveau en $E_v + 0{,}45$ eV qui a été attribué par Matsui [8] à une association interstitiel-bore ; un niveau lié à la présence de l'oxygène qui a été placé en $E_v + 0{,}29$ eV par Matsui [8] et en $E_v + 0{,}35$ eV par Sonder [9] ; un niveau en $E_v + 0{,}24$ eV attribué à la bilacune.

Influence des défauts sur la concentration des porteurs

L'irradiation du silicium provoque un accroissement de sa résistivité à basse température, quel que soit le type du cristal. Lorsqu'on augmente la dose de rayonnement, la résistivité croît de façon monotone jusqu'à atteindre la valeur intrinsèque. On observe également qu'aux températures élevées, la conductivité n'est pas modifiée par l'endommagement. Pour interpréter ces effets, il faut supposer que l'irradiation introduit : 1° dans la demi-bande supérieure, des niveaux accepteurs qui capturent les électrons libres dans les matériaux n ; 2° dans la demi-bande inférieure des niveaux donneurs qui capturent les trous libres, dans les matériaux p. A température élevée les porteurs capturés sont réémis dans leur bande respective et la conductivité n'est pas modifiée. La variation de la concentration des porteurs libres, mesurée avant et après irradiation dans un large domaine de température, permet de déterminer les états de charge, la densité des centres et la position de leur niveau d'énergie [10] [11].

Influence des défauts sur la durée de vie des porteurs en excès

L'irradiation provoque une diminution de la durée de vie, les défauts introduits se comportant comme des centres de recombinaison. Quelques expérimentateurs ont également remarqué l'apparition de piégeage après irradiation [12]. La méthode que nous avons utilisée pour mesurer la durée de vie, conduit à observer le phénomène de recombinaison en régime transitoire. Dans le cas d'un centre n'ayant que deux états de charge, la durée de vie est alors donnée par la formule de Sandiford [13] :

$$\tau = [\tau_{p_0}(n_0 + n_1 + R^0) + \tau_{n_0}(p_0 + p_1 + R^-)] \, (n_0 + p_0 + R^0R^-/R)^{-1} \quad (3)$$

avec :

$$\tau_{p_0} = (\sigma_p \nu_p R)^{-1}, \quad \tau_{n_0} = (\sigma_n \nu_n R)^{-1}$$

$$\nu_n = 1{,}12 \cdot 10^7 \, (T/300)^{1/2} \text{ cm/s},$$
$$\nu_p = 1{,}48 \cdot 10^7 \, (T/300)^{1/2} \text{ cm/s}$$

n_0, p_0 concentration des électrons et des trous à l'équilibre ; $n_1 p_1$ concentrations équivalentes du niveau de recombinaison ; R concentration des centres de recombinaison ; R^0R^- concentration de centres neutres, chargés négativement ; $\sigma_n\sigma_p$ section efficace de capture pour les électrons et les trous ; $\nu_n\nu_p$ vitesse thermique moyenne des électrons et des trous. Les sections efficaces de capture dépendent des états de charge du centre. La section correspondant à une capture attractive (trou sur un centre négatif par exemple) est plus grande que la section correspondant à une capture neutre (trou sur un centre neutre). De plus une section de capture neutre est indépendante de la température alors qu'une section attractive décroît lorsque la température croît.

Variation de la durée de vie avec la température

Nous avons mesuré la durée de vie entre 80° et 450° K. Dans ce domaine de température, le niveau de Fermi φ balaie une partie de la demi-bande supérieure dans les cristaux n, ou de la demi-bande inférieure dans les cristaux p (fig. 2). Deux cas sont à considérer : 1° Si la

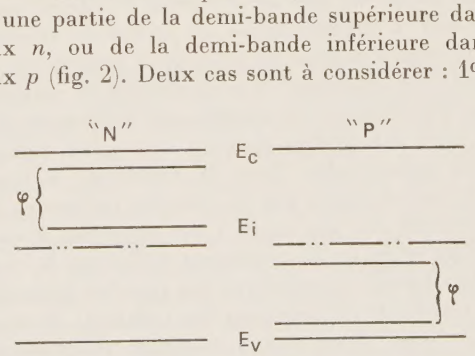

FIG. 2. — *Régions de la bande interdite balayées par le niveau de Fermi entre 80° et 450° K dans un échantillon « n » et dans un échantillon « p ».*

variation de la durée de vie τ en fonction de la température T présente un net changement d'allure ; la discussion de la formule 1-3 montre que le niveau de recombinaison, ou son symétrique par rapport à E_i, se trouve dans la région de la bande interdite balayée par le niveau de Fermi. Prenons l'exemple d'un cristal *n*. Supposons que la recombinaison se fasse sur des centres accepteurs dont le niveau E_R soit dans la demi-bande supérieure et dont la concentration R soit inférieure à celle des impuretés de dopage D. A basse température $\varphi > E_R$ tous les centres sont négatifs $R^- \simeq R$, $n_0 = D - R > n_1 > p_1 > p_0$ on a :

$$\tau = (\sigma_p v_p R)^{-1} + [\sigma_n v_n (D - R)]^{-1} \qquad (4)$$

la variation de τ avec T est lente puisqu'elle se fait par l'intermédiaire de $\sigma_p v_p$ ou $\sigma_n v_n$. A température élevée $\varphi < E_R$ les centres sont neutres $R^0 \simeq R$, $n_1 > n_0 = D > p_0 > p_1$ on a :

$$\tau = n_1 (\sigma_p v_p R D)^{-1} \qquad (5)$$

la durée de vie croît rapidement avec la température par l'intermédiaire de $n_1 = E_c \exp[(E_R - E_c)/kT]$. Le changement d'allure se produit lorsque $\varphi = E_R$. 2° Si la variation de τ avec T ne présente pas de changement d'allure caractérisé, on a affaire à un niveau de recombinaison très profond, les niveaux voisins des bandes permises étant peu efficaces. Pour un cristal *n* la durée de vie est alors donnée par la formule 1-4 dans tout le domaine de température exploré.

Dispositif expérimental

L'accélérateur utilisé a été conçu pour permettre, soit d'endommager le cristal, soit de mesurer la durée de vie des porteurs en excès par une méthode analogue à celle de la décroissance de la photoconductivité [14], mais dans laquelle l'excitation des paires est obtenue par un bombardement d'électrons [15]. L'appareil réalisé fournit un faisceau sensiblement monocinétique, d'énergie facilement réglable entre quelques keV et 300 keV. Pour les irradiations le faisceau est continu, son énergie est comprise entre 200 et 280 keV. Pour la mesure de la durée de vie l'énergie des électrons est réduite à 80 ou 100 keV et le faisceau est pulsé par commande du Wehnelt. L'accélérateur est composé des éléments suivants : 1° Une source d'électrons à filament de tungstène. 2° Un wehnelt sur lequel des impulsions débloquantes peuvent être appliquées. Le wehnelt peut être commandé soit par un générateur d'impulsions Ribet-Desjardins (durée de l'impulsion quelques μS, fréquence 300 par seconde, temps de coupure du faisceau 0,1 μs), soit par l'impulsion de décharge d'un câble coaxial dans la résistance caractéristique du câble [15] [16] (le temps de coupure est alors inférieur à 3 *ns*, ce qui permet la mesure de durée de vie très brève, la durée de l'impulsion 0,1 μs, la fréquence 300 par seconde). 3° Une anode portée, par rapport au filament, à un potentiel sensiblement égal au 1/12 de la tension d'accélération totale. 4° Une électrode de focalisation dont la tension est intermédiaire entre celles du filament et de l'anode. 5° Un ensemble de 4 plaques déflectrices permettant le centrage du faisceau. 6° Une colonne accélératrice à champ constant formée par un empilement de 11 électrodes isolées par des cylindres de céramique et dont les tensions sont prélevées le long d'une chaîne de résistance. 7° Une chambre à irradiation, contenant le porte-échantillon et munie de fenêtres permettant l'observation du faisceau ou l'éclairage de l'échantillon. Le porte-échantillon est soudé à l'extrémité d'un dewar métallique. Il peut être refroidi à la température de l'azote liquide, ou chauffé jusqu'à 450° K au moyen d'une résistance.

Mesures de résistivité sur couches épitaxiales irradiées

Nous avons vu que les électrons d'énergie inférieure à 300 keV n'endommagent un cristal de silicium que dans la région voisine de la surface irradiée et que les défauts créés diminuent la conductivité du matériau. De ce fait, l'irradiation ne modifie que faiblement la résistance d'un échantillon épais et homogène, puisque les couches superficielles dont la résistivité a augmenté se trouvent shuntées par les couches profondes dont la conductivité n'a pas varié. C'est pourquoi nous avons étudié les effets du rayonnement utilisé sur la conductivité du silicium, en irradiant des couches épitaxiales de basse résistivité déposées sur des substrats de résistivité élevée. Nous présenterons quelques résultats relatifs à des couches *n* de 5 Ω × cm et 30 μ d'épaisseur déposées sur des substrats *n* de 50 Ω × cm et 200 μ d'épaisseur. Les échantillons ont la forme de plaquettes de

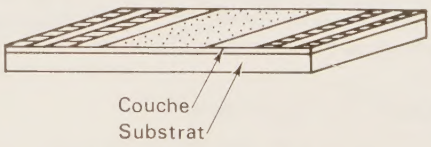

FIG. 3. — *Géométrie des couches épitaxiales étudiées.*

20 × 5 mm. Des contacts d'amenée de courant et de prise de potentiel sont réalisés sur la couche, par évaporation de 4 bandes d'aluminium (fig. 3). Les irradiations sont effectuées à la température de l'azote liquide, avec des électrons de 200 à 280 keV sous 10 μA. La résistance de la plaquette est mesurée avant et après irradiation entre 78° et 450° K.

a) **Plaquette 202.** — La figure 4 présente un exemple de résultats expérimentaux sous la forme V/I en fonction de 1/T entre 78° et 450° K. La figure 5 donne la variation relative $\Delta n/n$ de la concentration des majoritaires dans la couche, déduite de la figure 1. L'indice 0 correspond aux données avant irradiation. L'indice 1, après irradiation de $3{,}36 10^{17}$ el/cm² de 250 keV.

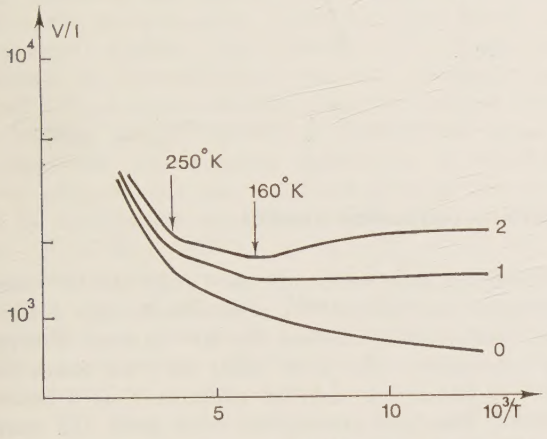

FIG. 4. — *Plaquette épitaxiale 202, variation de* V/I *en fonction de la température.*

0. Avant irradiation.
1. Irradiation de $3{,}36.10^{17}$ el/cm² de 250 keV.
2. Irradiation de $1{,}5.10^{18}$ el/cm².

L'indice 2 après $1{,}510^{18}$ el/cm² de 250 keV. Les deux coudes des courbes 1 et 2 montrent que l'irradiation a créé deux types de centres accepteurs, l'un actif jusqu'à 250° K appelé dans la suite centre A, l'autre actif jusqu'à 160° K appelé dans la suite centre B.

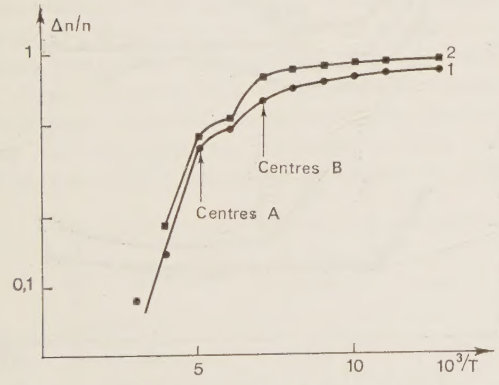

FIG. 5. — *Résultats de la figure 4 exprimés en variation relative de la concentration des porteurs dans la couche.*

Les niveaux correspondants, bien que voisins, peuvent être déterminés par la méthode « $3kT$ » décrite par Matsui [8]. Cette méthode repose sur la remarque suivante : la réémission dans la bande de conduction des électrons capturés sur le niveau le moins profond (celui des centres B) débute lorsque le niveau de Fermi se trouve $3kT$ au-dessus de E_B ; de même la réémission des électrons piégés sur le centre le plus profond (celui des centres A) s'achève lorsque le niveau de Fermi se trouve $3kT$ au-dessous de E_A. On mesure les températures T_1 et T_2 correspondant au début et à la fin de l'ionisation des deux types de centres. Leurs niveaux se déduisent alors des équations suivantes ; $\varphi(T_1)$ et $\varphi(T_2)$ étant les positions du niveau de Fermi aux températures T_1 et T_2 :

$$E_B \simeq \varphi(T_1) - 3kT_1 \simeq E_c - 0{,}13 \text{ eV}$$
$$E_A \simeq \varphi(T_2) + 3kT_2 \simeq E_c - 0{,}16 \text{ eV}.$$

La distance des niveaux trouvés étant supérieure à kT qui vaut 0,015 eV pour $T = 1/2(T_1 + T_2)$; il s'agit bien de centres différents. La première irradiation semble avoir saturé les sites possibles pour le centre A ($7{,}15.10^{14}$ cm^{-3}), en effet la seconde irradiation ne fait qu'accroître le nombre de centres B.

La position trouvée pour le niveau du centre A nous incite à l'identifier avec l'association lacune-oxygène. Pour vérifier cette hypothèse nous avons soumis la plaquette 202 à une diffusion d'oxygène à 1 100° C pendant 3 heures, suivie d'un refroidissement rapide.

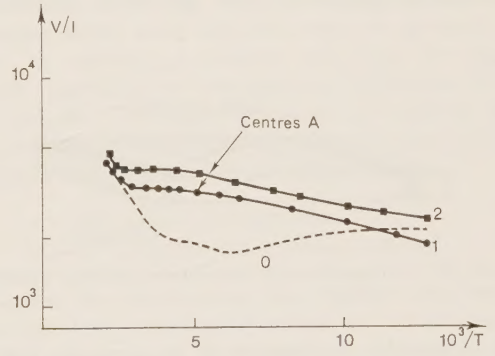

FIG. 6. — *Plaquette épitaxiale 202. Variation de* V/I *en fonction de T. Courbe 0 après la première série d'irradiations. Courbe 1 après traitement d'oxydation et trempe. Courbe 2 après une seconde série d'irradiation.*

La figure 6 donne les résultats obtenus. La courbe 0 rappelle la variation de V/I après la première série d'irradiation, c'est la courbe 2 de la figure 4. La courbe 1 donne les résultats après oxydation : le traitement thermique opère un recuit des défauts créés par les premières irradiations, mais il introduit également des lacunes que le refroidissement rapide de la plaquette trempe et qui s'associent avec l'oxygène diffusé, on observe donc la présence de centres A. La courbe 2 montre qu'une nouvelle irradiation avec des électrons de 230 keV augmente encore la concentration des centres A. On n'observe pas de centres B. La section efficace de création des centres A est de l'ordre de 6.10^{-2} barn pour des électrons de 250 keV.

b) **Plaquette 205.** — La figure 7 donne un exemple de résultats obtenus avec une couche épitaxiale dans laquelle l'irradiation n'a introduit que des centres B. Le niveau des centres déduit de ces mesures est trouvé voisin de $E_v - 0{,}14$ eV en accord avec les résultats précédents. La section efficace de création est de l'ordre de 7.10^{-3} barn.

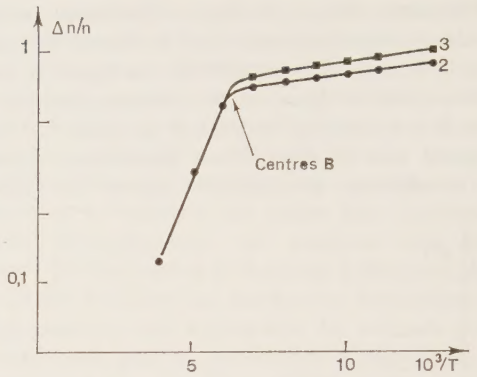

FIG. 7. — *Plaquette épitaxiale 205. Variation relative de la concentration des porteurs dans la couche après irradiation.*

Mesures de durée de vie sur échantillons ordinaires irradiés

Les échantillons sont découpés dans des lingots obtenus par tirage ou fusion de zone. Les cristaux *p* sont dopés au bore, les cristaux *n* au phosphore. On a donné aux échantillons la forme de plaquettes de 20 × 5 × 1 mm. Nous avons vérifié qu'une épaisseur de 1 mm permet de corriger la durée de vie mesurée des effets de recombinaison en surface [17] [18]. Les deux extrémités de la plaquette ainsi que deux bandes latérale (voir fig. 8) sont nickelées pour servir respectivement d'amenée de courant et de prise de potentiel. Une fenêtre de 5 × 5 mm, ménagée dans une plaque en inox recouvrant l'échantillon, limite la surface du cristal exposée à l'impact des électrons. Les irradiations sont effectuées avec un faisceau d'énergie voisine de 280 keV et d'intensité inférieure à 10 μA, la puissance dissipée est donc inférieure à 3 watts. Pendant les irradiations l'échantillon est maintenu en bon contact thermique avec un bloc de laiton refroidi à la température de l'azote liquide. La durée de vie est mesurée entre 78° et 450° K, avant et après irradiation. Elle est déterminée en observant sur un oscilloscope la décroissance de la conductivité du cristal, parcouru par un courant constant, après un bombardement de 1 μs avec des électrons de 80 keV.

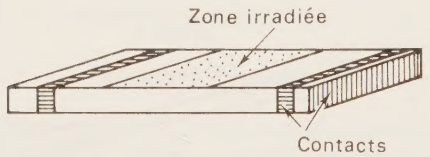

FIG. 8. — *Géométrie des échantillons massifs étudiés.*

Mesures de durée de vie. Échantillons *n*

Sur la figure 9 nous avons représenté quelques exemples de résultats obtenus avec des échantillons *n*. Les échantillons tirés contenant de l'ordre de 10^{18} atomes d'oxygène sont notés CZ ; ceux obtenus par fusion de zone contenant de l'ordre de 10^{15} atomes d'oxygène par centimètre cube sont notés ZF ; les échantillons dits « oxydés » ont subi un traitement de 4 heures à 1 000° C dans une atmosphère d'oxygène. Les courbes présentent un palier à basse température (parfois en partie masqué par une remontée de la courbe due à l'apparition d'un piégeage) suivi dans la région des températures élevées d'une partie sensiblement linéaire de pente négative. On remarque que le changement

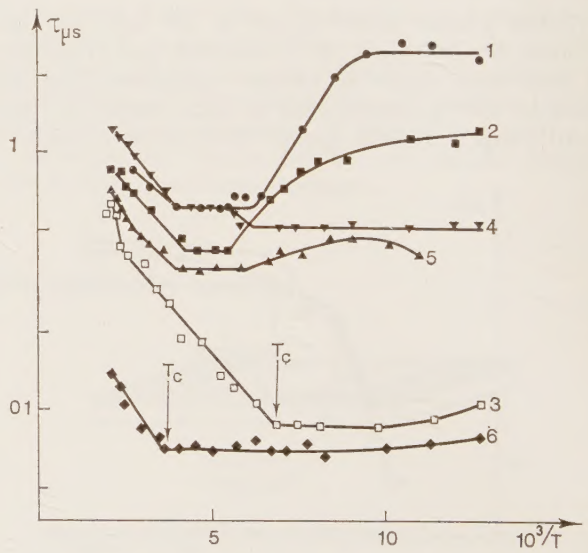

FIG. 9. — *Variation de la durée de vie en fonction de la température pour différents échantillons n irradiés avec des électrons de 280 keV.*

1. Échantillon CZ 60 Ω × cm.
2. Échantillon CZ 60 × cm.
3. Échantillon ZF 4,2 Ω × cm.
4. Échantillon oxydé 30 Ω × cm.
5. Échantillon oxydé 30 Ω × cm.
6. Échantillon ZF oxydé 5,7 Ω × cm.

d'allure se produit à des températures T_c nettement différentes pour les cristaux tirés et pour ceux obtenus par fusion de zone. Cette différence doit être attribuée à la présence d'oxygène puisqu'un traitement d'oxydation effectué sur l'échantillon ZF 5 Ω × cm le rend semblable aux cristaux tirés (courbe 6).

a) **Niveaux des centres de recombinaison.** — — D'après ce que nous avons vu plus haut, un changement d'allure des courbes $\tau(T)$ révèle que le niveau de recombinaison, ou son symétrique par rapport à E_i, se trouve dans la région de la bande interdite balayée par le niveau de Fermi. Les mesures de résistivité sur couches épitaxiales *n* irradiées ont en effet montré que l'endommagement introduit dans la demi-bande supérieure deux niveaux accepteurs : $E_A = E_c - 0{,}16$ eV et $E_B = E_c - 0{,}13$ eV, le second n'étant mis en évidence que dans les matériaux contenant peu d'oxygène. Nous avons donc tenté d'interpréter ces mesures de durée de vie en supposant que la recombinaison s'effectue sur les centres A dans les cristaux CZ ou oxydés, et sur les centres B dans les cristaux ZF. Dans nos expériences, il n'a pas été possible de déduire quantitativement la position du niveau des centres de la pente des courbes dans la région des températures élevées. Notons toutefois que cette pente est plus forte pour les cristaux CZ ou oxydés que pour les cristaux ZF, ce qui laisse supposer que la recombinaison se produit sur un niveau plus profond dans les matériaux riches en oxygène. Par contre, nous avons pu déduire la position des niveaux de recombinaison de la empérature T_c correspondant au changement d'allure de la courbe. La discussion de la formule (3) montre que cette température correspond aux conditions suivantes : 1° $n_1 \simeq n_0$ lorsque la concentration des centres de recombinaison R est inférieure à celle des impuretés de dopage D ; 2° $n_1 \simeq R$ si $R > D$. Le calcul est donné ci-dessous pour deux échantillons riches en oxygène un CZ et un ZF oxydé et 2 échantillons ZF contenant peu d'oxygène ; R est déterminé au moyen des sections efficaces de créations σ_D déterminées plus haut : 6.10^{-2} barn et 7.10^{-3} barn pour les centres A et B.

Échantillon	Dose (el/cm²)	σ D (cm²)	R (cm⁻³)	D (cm⁻³)	T_c (°K)	E_R
CZ (60 Ω.cm)	$3{,}2.10^{18}$	6.10^{-26}	$9{,}6.10^{15} >$	$9{,}1.10^{13}$	250	$E_c - 0{,}16$ eV $\simeq E_A$ $(n_1 = R)$
Oxydé (5,7 Ω.cm)	$3{,}4.10^{18}$	6.10^{-26}	$10^{16} >$	$9{,}5.10^{14}$	250	$E_c - 0{,}16$ eV $\simeq E_A$ $(n_1 = R)$
ZF (40 Ω.cm)	$1{,}6.10^{18}$	7.10^{-27}	$5{,}6.10^{14} >$	$1{,}35.10^{14}$	160	$E_c - 0{,}12$ eV $\simeq E_B$ $(n_1 = R)$
ZF (4,2 Ω.cm)	$1{,}4.10^{18}$	7.10^{-27}	$4{,}9.10^{14} <$	$1{,}3.10^{15}$	150	$E_c - 0{,}12$ eV $\simeq E_B$ $(\varphi = E_R)$

On retrouve bien les niveaux E_A et E_B ce qui vérifie l'hypothèse que nous avions faite : *la recombinaison s'effectue sur les centres A dans les matériaux riches en oxygène et sur les centres B dans les matériaux pauvres en oxygène.* L'échantillon ZF 4,2 Ω × cm est particulièrement intéressant puisqu'il permet de calculer E_B sans utiliser la donnée de σ_D ; ainsi les deux dernières lignes du tableau donnent deux déterminations indépendantes de E_B dont le bon accord assure l'existence du centre B.

b) **Sections efficaces de capture des centres : centre A.** — Le tableau ci-après donne les valeurs en centimètres carrés de σ_n et σ_p à 300° K trouvées pour deux échantillons et comparées aux valeurs de Wertheim [19] et Galkin [20].

	CZ 60 Ω × cm	Oxydé 5,7 Ω × cm	Wertheim	Galkin
σ_n	$1{,}8.10^{-15}$	$1{,}34.10^{-15}$	2.10^{-15}	$1{,}1.10^{-15}$
σ_p	$1{,}35.10^{-15}$	10^{-15}	2.10^{-15}	4.10^{-14}

Centre B = à 150° K pour l'échantillon ZF 4,2 Ω × cm on trouve $\sigma_n \simeq 2{,}3.10^{-15}$ cm².

Mesures de durée de vie. Échantillons *p*

Tous les cristaux *p* étudiés sont issus de lingots tirés (CZ) quelques-uns ont subi un traitement d'oxydation (oxydés). La figure 10 présente la variation de la durée de vie avec la température obtenue pour quelques échantillons. Cette variation est de la forme :

$\tau \sim T^{15}$ pour les échantillons CZ.
$\tau \sim T^{1/1}$ pour les échantillons oxydés.

L'absence de changement net d'allure des courbes suggère que la recombinaison se fait sur un niveau très profond. Dans tout le domaine de température étudié : $E_R > \varphi$ et la durée de vie s'écrit :

$$\tau = (\sigma_n \varrho_n R)^{-1} + (\sigma_p \varrho_p p_0)^{-1}$$

la dépendance en température de τ doit être attribuée à $\sigma_n \varrho_n$; elle est en effet observée dès les premières irradiations alors que $R \ll p_0$ et que par suite

$$(\sigma_n \varrho_n R)^{-1} > (\sigma_p \varrho_p p_0)^{-1}.$$

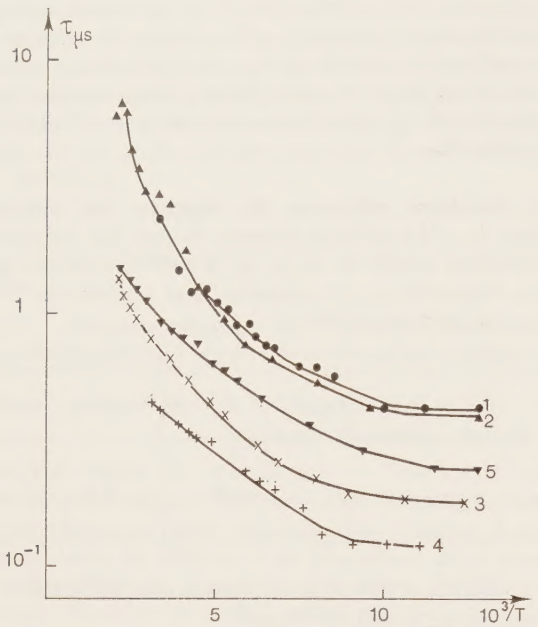

FIG. 10. — *Variation de la durée de vie en fonction de la température pour différents échantillons p irradiés avec des électrons de 280 keV.*

1. Échantillon CZ 145 Ω × cm.
2. Échantillon CZ 135 Ω × cm.
3. Échantillon CZ 49 Ω × cm.
4. Échantillon oxydé 36 Ω × cm.
5. Échantillon oxydé 440 Ω × cm.

D'après ce que nous avons vu plus haut, la décroissance de σ_n avec la température révèle une capture attractive des électrons. Il semble donc que l'irradiation introduit des centres donneurs très profonds chargés positivement dans tout le domaine de température étudié. Enfin une étude de la variation de la durée de vie avec la dose d'irradiation a montré que la vitesse d'introduction des centres de recombinaison varie proportionnellement au dopage. Cette observation nous suggère que le centre introduit pourrait être l'association bore-interstitiel dont Matsui [8] place le niveau en $E_v + 0{,}45$ eV.

CONCLUSIONS

Nous avons montré que l'étude de couches épitaxiales irradiées permet de mettre en évidence d'une manière assez sensible les effets d'un rayonnement peu pénétrant sur la résistivité du silicium.

Dans les matériaux *n* les mesures de résistivité, confirmées par les mesures de durée de vie, ont révélé que l'irradiation introduit dans la demi-bande supérieure deux niveaux accepteurs : un niveau en $E_c - 0{,}17$ eV qui correspond à l'association lacune oxygène bien connue (centre A) ; un niveau en $E_c - 0{,}13$ eV que nous avons attribué à un centre B dont l'existence n'a pas été encore signalée à notre connaissance. Le centre B n'a pu être mis en évidence que dans les matériaux contenant peu d'oxygène : couches épitaxiales réalisées sous atmosphère réductrice, cristaux obtenus par fusion de zone. Dans les matériaux riches en oxygène, les centres B sont masqués par les centres A dont la section efficace de création est plus élevée.

Dans les matériaux *p*, les mesures de durée de vie ont montré que l'irradiation introduit un centre donneur très profond, peut-être l'association bore-interstitiel décrite par Matsui [8].

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. J. LOFERSKI, R. RAPPAPORT. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 432.
(2) F. SEITZ, J. S. KOEHLER. — *Solid State Physics*, 1956, vol. 2.
(3) A. F. MAKHOV. — *Sov. Phys. Sol. St.*, 1961, **2**, 1934, 1942, 1945.
(4) MACKAY, MACAFFE. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1079.
(5) V. S. VAVILOV. — Effects of radiation on semiconductors (consultant Bureau), 1965.
(6) F. EMERY, T. A. RABSON. — *Phys. Rev.*, 1965, **140**, 2089.
(7) G. D. WATKINS. — Colloque Royaumont (Dunod), 1964, 97.
(8) K. MATSUI. — Thèse Doctorat, Paris, 1965.
(9) E. SONDERS, L. S. TEMPLETON. — *J. A. P.*, 1965, **36**, 1811.
(10) E. SONDER, L. S. TEMPLETON. — *J. A. P.*, 1960, **31**, 1279.
(11) E. SONDER, L. S. TEMPLETON. — *J. A. P.*, 1963, **34**, 3295.
(12) J. A. BAIKER. — *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 1174.
(13) D. J. SANDIFORD. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 524.
(14) J. R. HAYNES, J. A. HORNBECK. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 152.
(15) G. K. WERTHEIM, W. M. AUGUSTINIAK. — *RSI*, 1956, 27, 1062.
(16) R. BAUERLEIN. — *Zeits. fur. Augen. Physik.*, 1962, **14**, 408.
(17) B. K. RIDLEY. — *J. Electron. Control.*, 1958. GB **5**, 549.
(18) A. FORTINI. — *J. de Physique*, 1962, **23**, 19.
(19) G. K. WERTHEIM. — *J. A. P.*, 1959, **30**. 1166.
(20) G. N. GALKIN, N. S. RYTOVA, V. S. VAVILOV. — *F. T. T.*, 1960, **2**, 2025.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL

Ann. Phys., t. 3, 1968, pp. 13-25

Laboratoire d'Électronique Fondamentale de la Faculté des Sciences d'Orsay
(Professeur P. Grivet)
Bâtiment 220, Faculté des Sciences — 91 - Orsay

SILICIUM DOPÉ A L'OR : ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ ET DE LA DURÉE DE VIE DES PORTEURS EN EXCÈS (*)

Par

A. VAPAILLE

RÉSUMÉ

Nous avons étudié l'influence d'une diffusion d'or sur deux propriétés électriques du silicium : la conductivité et la durée des porteurs en excès. Nous nous sommes particulièrement intéressés au cas où la concentration en or est supérieure à celle des impuretés de dopage initialement présentes (surcompensation). On montre que, pour les cristaux surcompensés, la conductivité mesurée est différente de la conductivité prévue par la statistique usuelle. On tente d'interpréter ces divergences. Les mesures de durée de vie ont révélé que la surcompensation fait systématiquement apparaître un allongement de la durée de vie qui augmente alors rapidement lorsque la température décroît. Ce phénomène semble être dû à un piégeage des minoritaires et une tentative d'interprétation est donnée.

ABSTRACT

We studied the effects of gold diffusion on two electrical properties of silicon : conductivity and lifetime of excess carriers. We concerned ourselves in particular with the case where the density of gold atoms introduced is higher than that of the doping impurities originally present (overcompensation). It is shown that the conductivity measured for the overcompensated crystals is different of the conductivity deduced from the conventional statistic. We attempt to explain these differences. Measurements of lifetime have shown that overcompensation causes a lengthening of lifetime, rising steeply therefore as temperature falls. The phenomenon is apparently accounted for by a trapping of minority carriers, and a tentative explanation is proffered.

(*) Cet article recouvre en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée à la Faculté des Sciences d'Orsay, le 9 novembre 1966, devant la commission d'examen : M. P. Grivet, *président* ; MM. P. Baruch, M. Rodot, Dumas, *examinateurs*.

N° d'enregistrement C. N. R. S. AO 1191.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

INTRODUCTION

La diffusion d'or dans le réseau du silicium permet de contrôler dans un large domaine la résistivité et la durée de vie de ce matériau. On sait que cette impureté, en position substitutionnelle, peut avoir trois états de charge : négatif, neutre, positif [1]. De ce fait elle introduit deux niveaux dans la bande interdite (fig. 1) : l'un accepteur en $E_c - 0{,}54$ eV c'est-à-dire pratiquement en milieu de bande ; l'autre donneur dans la demi-bande inférieure en $E_v + 0{,}35$ eV. Il en résulte qu'une diffusion d'or va avoir les effets suivants sur les deux propriétés électriques étudiées : 1° augmentation de la résistivité à basse température quel que soit le type initial (les électrons libres étant capturés sur le niveau accepteur ou les trous libres sur le niveau donneur) ; 2° réduction très importante de la durée de vie.

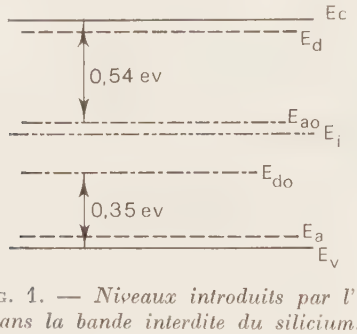

FIG. 1. — *Niveaux introduits par l'or dans la bande interdite du silicium.*

L'analyse des propriétés électriques du silicium dopé à l'or a révélé l'importance de ce que nous appellerons dans la suite de rapport de compensation C, défini comme le rapport de la concentration des atomes d'or Au sur la concentration nette des donneurs D (cristaux n) ou des accepteurs A (cristaux p). L'échantillon sera dit sous compensé si $C < 1$, surcompensé dans le cas contraire.

État de charge des atomes d'or à l'équilibre thermique

L'état de charge des atomes d'or à l'équilibre thermique se calcule au moyen de la statistique de Shockley et Last [2]. Établissons cette statistique dans le cas de l'or.

On cherche la répartition la plus probable d'une population de N électrons sur les niveaux d'énergie des bandes permises et sur les deux niveaux de l'or. La probabilité de la répartition est exprimée par le nombre P de façon de la réaliser. On peut écrire ce nombre comme le produit des contributions relatives aux bandes permises P_{BP} et à la bande interdite P_{BI} :

$$\text{Log } P = \text{Log } P_{BI} + \text{Log } P_{BP} \qquad (1)$$

P_{BP} est donné par :

$$P_{BP} = \prod_{\infty} \frac{N(E)_j !}{n(E_j) ! \, [N(E_j) - n(E_j)] !} \qquad (2)$$

$N(E_j)$ et $n(E_j)$ étant respectivement les nombres de places disponibles et occupées sur un niveau E de la bande de valence ou de la bande de conduction.

P_{BI} représente le nombre de façons de mettre Au^- atomes d'or dans l'état de charge —, Au^0 dans l'état neutre et Au^+ dans l'état + ces atomes étant prélevés dans une population Au :

$$P_{BI} = \frac{Au !}{Au^- ! \, Au^0 ! \, Au^+ !} \qquad (3)$$

La répartition obtenue doit satisfaire aux trois conditions suivantes :

— conservation du nombre total d'électrons :

$$N = \sum_{\infty} n_j + Au^- - Au^+ \qquad (4)$$

- - conservation du nombre total d'atomes d'or :

$$Au^- + Au^0 + Au^+ = Au \qquad (5)$$

— conservation de l'énergie :

$$E = \sum_{\infty} n_j E_j + Au^- E^- + Au^0 E^0 + Au^+ E^+ \qquad (6)$$

E^-, E^0, E^+ étant l'énergie des atomes d'or dans l'état de charge figurant en indice. Ces trois conditions introduisent trois multiplicateurs de Lagrange respectivement λ, ν, μ.

La dérivée de P par rapport à n_j conduit, par un calcul de variations, aux résultats de la statistique de Fermi :

$$\frac{n_j}{N_j} = \frac{1}{1 + \exp(\mu E_i + \lambda)} \qquad (7)$$

On en déduit que $\mu = (kT)^{-1}$ et $\lambda = -\Phi / kT$, Φ étant le niveau de Fermi. Le troisième multiplicateur ν est un facteur de normalisation des concentrations Au^-, Au^0, Au^+.

Les dérivées de P par rapport à Au^-, Au^0, Au^+ permettent d'écrire :

$$\frac{Au^-}{Au^0} = \exp\left(\frac{\Phi - E^- + E^0}{kT}\right) \quad (8)$$

$$\frac{Au^+}{Au^0} = \exp\left(-\frac{\Phi - E^+ + E^0}{kT}\right) \quad (9)$$

$(E^0 - E^-)$ représente l'énergie d'ionisation d'un atome d'or dans l'état —, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour faire passer un électron du niveau accepteur de l'or E_{AO} dans la bande de conduction. En plaçant le zéro des énergies en E_c on trouve : $E_{AO} = (E^- - E^0)$. De même $(E^0 - E^+) = E_{DO}$, E_{DO} étant le niveau donneur de l'or. Finalement en utilisant la condition (5) et en tenant compte des facteurs de dégénérescence g_A et g_D des niveaux E_{AO} et E_{DO} on aboutit aux expressions suivantes :

$$Au^- = Au\left\{1 + g_A \exp\left[(E_{AO} - \Phi)/kT\right] + g_A g_D \exp\left[(E_{AO} - \Phi)/kT\right] \exp\left[(E_{DO} - \Phi)/kT\right]\right\}^{-1} \quad (10)$$

$$Au^+ = Au\left\{1 + g_D^{-1} \exp\left[(\Phi - E_{DO})/kT\right] + g_A^{-1} g_D^{-1} \exp\left[(\Phi - E_{DO})/kT\right] \exp\left[(\Phi - E_{AO})/kT\right]\right\}^{-1} \quad (11)$$

Ces formules permettent, connaissant la température et la position du niveau de Fermi, de calculer l'état de charge des atomes d'or à l'équilibre thermique.

Concentration des porteurs libres dans le silicium dopé à l'or. Équilibre thermique

La concentration des porteurs libres se calcule par résolution de l'équation de neutralité électrique, qui s'écrit pour un cristal n dopé à l'or :

$$n + Au^- = Au^+ + D^+ + p \quad (12)$$

et pour un cristal p dopé à l'or :

$$n + Au^- + A^- = Au^+ + p. \quad (13)$$

Au^- et Au^+ sont donnés par les relations (10) et (11). Dans le domaine de température étudié (80° à 450° K) tous les donneurs D ou les accepteurs A sont ionisés : $D^+ = D$ ou $A^- = A$. n et p sont donnés par :

$$n = N_c \exp\left[(\Phi - E_c)/kT\right] \quad (14)$$

$$p = N_v \exp\left[(E_v - \Phi)/kT\right] \quad (15)$$

A une température T déterminée, connaissant Au et D ou A, la résolution de l'équation de neutralité électrique revient à trouver la position du niveau de Fermi Φ qui assure l'égalité des deux membres de (12) ou (13), les concentrations de porteurs libres se déduisent alors des relations (14) et (15). Cette résolution a été effectuée dans le cas du silicium dopé à l'or par Boltaks [3] et Wackwitz (voir référence [4]).

Lorsque le rapport de compensation $C = \frac{Au}{D}$ ou $\frac{Au}{A}$ est inférieur à 1, un seul des deux niveaux de l'or intervient : le niveau accepteur dans les cristaux n et donneur dans les cristaux p. Dans les cristaux n on a alors dans le domaine extrinsèque : $Au^- \simeq Au$ et l'équation de neutralité électrique s'écrit simplement :

$$n \simeq D - Au. \quad (16)$$

Dans les cristaux p pour $T < 350°$ K environ $Au^+ \simeq Au$ l'équation (13) s'écrit :

$$p \simeq A - Au \quad (17)$$

pour $T > 350°$ K on a :

$$Au^0 \simeq Au \quad \text{et} \quad p \simeq A. \quad (18)$$

Lorsque $C > 1$ le niveau de Fermi se situe dans la région de la bande interdite comprise entre E_{AO} et E_{DO} ; en particulier quand $C \to \infty$, $\Phi \to (E_{AO} + E_{DO})/2$. Comme cette limite se trouve dans la demi-bande inférieure, la statistique de Shockley-Last prévoit que l'on doit pouvoir inverser le type d'un cristal n, en y faisant diffuser une quantité d'or sensiblement supérieure à celle des donneurs initialement présents.

Boltaks [3], Wilcox [5] et Bullis [4] ont effectué des mesures de résistivité à température ordinaire sur des échantillons dopés à l'or et en ont comparé les résultats aux valeurs prévues par les calculs de Boltaks [3] ou de Wackwitz [4]. Cette confrontation a fait apparaître de nombreuses divergences. Un premier désaccord concerne l'inversion de type des cristaux n. Ce phénomène a été observé par Collins [1] dans les premières expériences, par contre Boltaks [3] ne l'a retrouvé qu'en surface mais jamais dans le volume de l'échantillon. Or on sait [6] [7] qu'à la surface de la concentration en or peut devenir très élevée de l'ordre de 10^{17}, 10^{18} cm^{-3}. D'autres divergences relatives aux propriétés des matériaux surcompensés ont été soulignés par Bullis [4].

Mesures de conductivité et de coefficient de Hall

Les mesures reportées dans la littérature ayant généralement été effectuées à température ambiante, nous avons pensé apporter une contribution intéressante en étudiant la variation avec la température du coefficient de Hall et de la conductivité. Presque tous nos échantillons ont subi le même traitement thermique de diffusion : 3 heures à 1 050° C. En appliquant ce traitement à des cristaux ayant des résistivités initiales comprises entre 10^{-1} et 10^3 $\Omega \times$ cm, on explore un domaine de rapports de compensation allant de 10^{-1} à 10^3. La diffu-

TABLEAU I

T °K	μ_n cm²/v.s	μ_p cm²/v.s	ΔE_G ev	n_A cm⁻³	p_A cm⁻³	n_D cm⁻³	p_D cm⁻³	c_{nA} cm³/s	c_{pA} cm³/s	c_{nD} cm³/s	c_{pD} cm³/s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
200	$2,2\ .10^3$	$5\ .10^2$	1,145	$3,6\ .10^5$			$8,925.10^9$	$4,57.10^{-9}$	$1,82.10^{-8}$	$8,8\ .10^{-8}$	$1,2\ .10^{-9}$
250	$1,55.10^6$	$3,7\ .10^2$	1,133	$2,688.10^8$	$9,01\ .10^6$		$7,302.10^{11}$	$5,1\ .10^{-9}$	$1,63.10^{-8}$	$5,61.10^{-8}$	$1,35.10^{-9}$
300	$1,15.10^3$	$2,8\ .10^2$	1,12	$2,323.10^{10}$	$1,945.10^9$	$3,12\ .10^6$	$1,447.10^{13}$	$5,6\ .10^{-9}$	$1,48.10^{-8}$	$3,92.10^{-8}$	$1,48.10^{-9}$
350	$9\ .10^2$	$2,15.10^2$	1,107	$5,823.10^{11}$	$9,368.10^{10}$	$4,307.10^8$	$1,267.10^{14}$	$6,05.10^{-9}$	$1,37.10^{-8}$	$2,85.10^{-8}$	$1,6\ .10^{-9}$
400	$6,7\ .10^2$	$1,7\ .10^2$	1,092	$6,699.10^{12}$	$1,865.10^{12}$	$1,887.10^{10}$	$6,619.10^{14}$	$6,45.10^{-9}$	$1,28.10^{-8}$	$2,17.10^{-8}$	$1,71.10^{-9}$
450	$5,8\ .10^2$	$1,5\ .10^2$	1,080	$4,574.10^{13}$	$1,804.10^{13}$	$3,373.10^{11}$	$2,446.10^{15}$	$6,85.10^{-9}$	$1,21.10^{-8}$	$1,74.10^{-8}$	$1,81.10^{-9}$

1, 2, d'après nos mesures de mobilité de Hall.
3, d'après MACFARLANE, *Phys. Rev.*, 111 (1958) p. 1245.
4, 5, 6, 7, calculés au moyen des formules :

$$n_A = 5,5.10^{15}\ T^{3/2}\ \exp\ (-0,54/kT)\ ; \qquad p_A = 2,17.10^{15}\ T^{3/2}\ \exp\ (0,54 - \Delta E)\ /kT,$$

$$n_D = 5,5.10^{15}\ T^{3/2}\ \exp\ (0,35 - \Delta E)/kT\ ; \qquad p_D = 2,17.10^{15}\ T^{3/2}\ \exp\ (-0,35/kT)$$

8, 9, 10, d'après BEMSKI [13] :

$$C_{nA} = 5.10^{-16}.v_n\ ; \qquad C_{nD} = 3,5.10^{-15}\ (T/300)^{-2,5}.v_n\ ; \qquad C_{pD} = 10^{-16}.v_p.$$

11, d'après nos mesures de durée de vie ;

$$C_{pA} = 10^{-15}\ (T/300)^{-1}.v_p \qquad \text{avec} \qquad v_n = 1,12.10^7\ (T/300)^{1/2}\ \text{cm/s} \qquad v_p = 1,48.10^7\ (T/300)^{1/2}\ \text{cm/s}.$$

sion est effectuée sur des tranches de silicium de 200 à 250 μ d'épaisseur, revêtue sur les deux faces d'un dépôt d'or par déplacement. Après diffusion on enlève par rodage 30 μ sur chaque face, on est alors assuré que la concentration en or est sensiblement homogène. Les échantillons sont ensuite découpés et les contacts sont réalisés par évaporation sous vide d'aluminium. La conductivité et le coefficient de Hall sont mesurés entre 80° et 500° K pour les échantillons sous compensés, pour les échantillons surcompensés la mesure ne donne pas de résultats valables au-dessous de 180° à 200° K, températures qui correspondent à une résistance du cristal de 10^{10} à 10^{11} Ω.

Nos résultats expérimentaux ont été comparés aux valeurs calculées par résolution de l'équation de neutralité électrique ; les concentrations Au^- et Au^+ figurant dans cette équation étant données par les expressions (10) et (11). Nous avons effectué cette résolution, pour chaque échantillon étudié au moyen d'une calculatrice numérique CAB 500 par une méthode d'itération, en déplaçant le niveau de Fermi par marches de 10^{-2} eV. Les valeurs des différents paramètres intervenant dans les calculs sont précisées dans le tableau I ci-contre ; nous avons en outre adopté $g_A = 2/3$ et $g_D = 1/4$, valeurs préconisées par Bullis [4].

A. **Échantillons sous-compensés.** — Les résultats peuvent être correctement interprétés par la statistique classique, ce qui nous a permis de déterminer la quantité d'or introduite par le traitement de 3ᵘ à 1 050° C. Nous avons trouvé 6 à 7.10^{15} at d'or par centimètre cube dans les cristaux n et 3 à 4.10^{15} dans les cristaux p. Cette dernière valeur est en bon accord avec les résultats de Sprokel [6].

B. **Échantillons surcompensés.** — Au-dessous de 200° K pour les échantillons p et 300° K pour les échantillons n, la conductivité mesurée évolue lentement

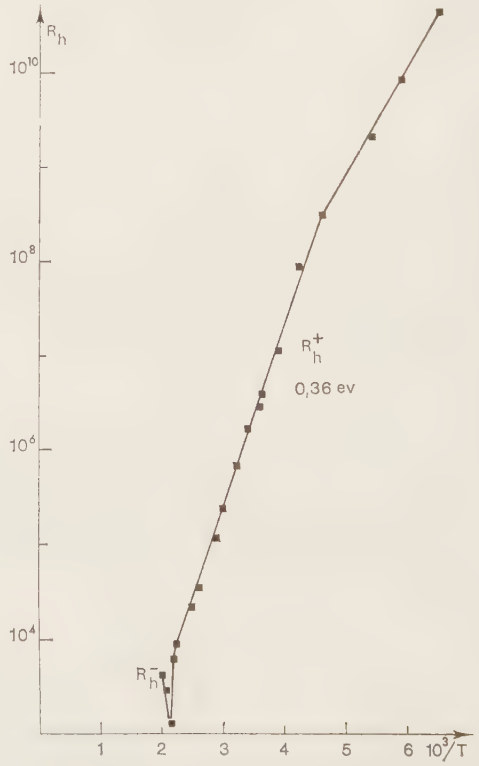

FIG. 2. — *Variation du coefficient de Hall en fonction de la température.*
Échantillon P9 (A ≃ $4,5.10^{14}$ Au ≃ $2,6.10^{15}$ C ≃ 5,8).

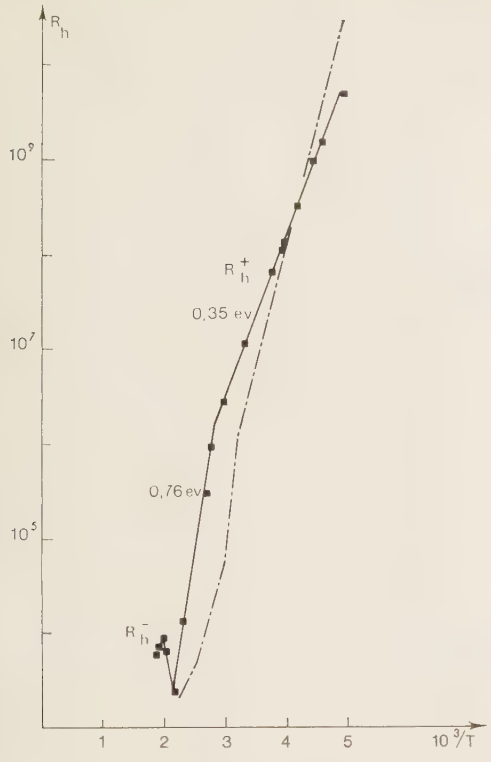

FIG. 3. — *Variation du coefficient de Hall en fonction de la température.*

Échantillon P10 (A ≃ 6,8.10¹² Au ≃ 6.10¹⁵ C ≃ 900).
- - Valeurs expérimentales.
——— Valeurs déduites de la statistique de Shockley-Last.

dans le temps et la valeur trouvée n'est pas reproductible. C'est ce que montre la figure 4, sur laquelle nous avons porté les résultats d'une mesure au cours du refroidissement et d'une mesure au cours du réchauffement d'un cristal *n* surcompensé. Les deux courbes obtenues sont confondues aux températures supérieures à 300° K mais distinctes aux températures inférieures.

Nous ne tiendrons compte que des résultats expérimentaux obtenus pour des températures supérieures à 200° K pour les cristaux *p* et 300° K pour les cristaux *n*. L'accord entre ces valeurs expérimentales et les valeurs calculées par la statistique classique n'est pas bon comme le montrent les exemples représentés sur les figures 3, 4, 5 (les courbes en trait plein correspondent aux résultats expérimentaux, en trait mixte au calcul par la statistique de Shockley-Last). Figure 3, échantillon P_{10} (A ≃ 6,8.10¹² Au ≃ 6.10¹⁵ C ≃ 900), on observe une variation du coefficient de Hall de la forme

FIG. 4. — *Variation du coefficient de Hall en fonction de la température.*

Échantillon N8 (D ≃ 9,4.10¹⁴ Au ≃ 6.10¹⁵ C ≃ 6,4).

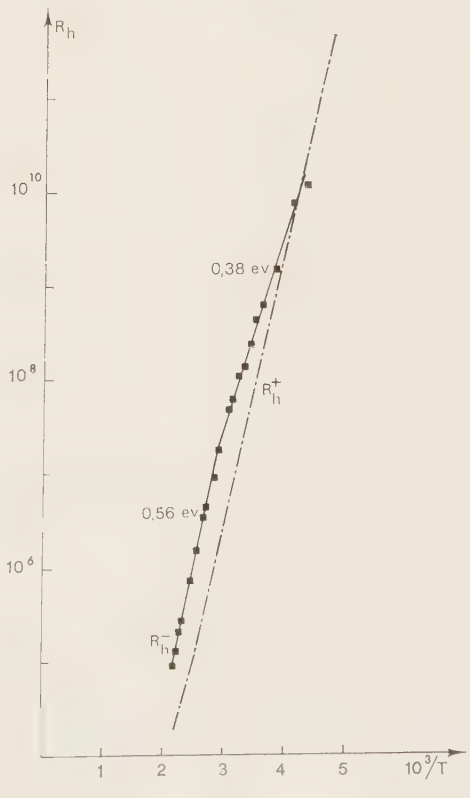

FIG. 5. — *Variation du coefficient de Hall en fonction de la température.*

Échantillon N10 (D ≃ 1,8.10¹² Au ≃ 6.10¹⁵ C ≃ 3 300).

exp 0,35/kT entre 200° et 350° K et exp 0,76/kT entre 350° et 450° K, le calcul prévoit une variation en exp 0,44/kT. Figure 4 et 5, échantillons

$$N8\ (D \simeq 9{,}4.10^{14} \quad Au \simeq 6.10^{15} \quad C \simeq 6{,}4)$$

et

$$N10\ (D \simeq 1{,}8.10^{12} \quad Au \simeq 6.10^{15} \quad C \simeq 3\,300)$$

on n'observe pas l'inversion du signe de R que la statistique classique prévoit à partir de 300° K pour ces deux échantillons.

Nos résultats expérimentaux confirment donc le désaccord déjà observé par Wilcox [5] et Bullis [4] entre valeurs calculées et mesurées de la conductivité des échantillons surcompensés.

Voyons si des raisons d'ordre expérimental peuvent expliquer ces divergences.

Envisageons tout d'abord la présence possible d'autres impuretés. Celles-ci pourraient être soit présentes avant diffusion d'or soit introduites par le traitement de diffusion. Leur nature et leur concentration devrait donc dépendre ou de l'origine des cristaux et ou du procédé de diffusion. Or nous avons utilisé des cristaux de trois origines différentes et deux techniques de diffusion (diffusion dans l'air et diffusion sous argon), dans tous les cas les divergences mentionnées plus haut ont été observées et sont restées les mêmes. Enfin nos conditions expérimentales ont été sans doute différentes de celles de Wilcox [5] et Bullis [4] dont les résultats expérimentaux sont également en désaccord avec les valeurs calculées de la conductivité.

Il faut d'ailleurs observer que si d'autres impuretés avaient été introduites en concentration non négligeable, nous aurions dû déceler la présence de leur niveau, or nous n'avons mesuré que trois énergies d'activation 0,54 eV, 0,35 eV et 0,76 eV qui sont précisément les distances des deux niveaux de l'or à la bande de conduction et à la bande de valence.

Les divergences observées ne peuvent pas non plus s'expliquer par une précipitation de l'or diminuant le nombre de centres actifs. En effet dans le calcul de la conductivité nous avons utilisé la concentration en or électriquement actif, déduite des mesures sur échantillons sous-compensés, et non la concentration totale en or. Celle-ci a été déterminée en faisant diffuser de l'or 198 et a été trouvée peu supérieure à la concentration électriquement active. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Collins [1] et Dash [8] montrant que la précipitation de l'or est peu importante sauf dans les matériaux très fortement dopés [4] ce qui n'est pas le cas de nos échantillons (résistivité minium 10^{-1} Ω · cm).

Enfin le désaccord ne peut être attribué à une position erronée des niveaux de l'or. Nous avons en effet déterminé cette position par des mesures sur échantillons faiblement surcompensés (pour lesquels les données expérimentales et calculées sont voisines) et nous avons retrouvé les valeurs reportées dans la littérature :

$$E_{AO} = E_c - 0{,}54 \text{ eV} \qquad E_{DO} = E_v + 0{,}35 \text{ eV}$$

Nous allons maintenant tenter d'interpréter ces divergences.

Interprétation des résultats relatifs aux échantillons surcompensés

La concentration en porteurs libres que nous avons calculée au moyen des équations (10) à (15) suppose qu'un régime d'équilibre thermique soit atteint. La concentration en porteurs libres, déduite de nos mesures de coefficient de Hall, représente un état permanent, à l'échelle de temps d'une expérience c'est-à-dire quelques heures. Cet état permanent peut être différent de l'état d'équilibre thermique.

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, toutes les vitesses nettes de transfert de charges entre les niveaux de l'or et les bandes permises sont nulles. Ces vitesses nettes c'est-à-dire vitesses d'émission moins vitesses de capture s'écrivent :

$$\wp_1 = c_{nA}(Au^- n_A - Au^0 n) \tag{19}$$

$$\wp_2 = c_{nD}(Au^0 n_D - Au^+ n) \tag{20}$$

$$\wp_3 = c_{pD}(Au^+ p_D - Au^0 p) \tag{21}$$

$$\wp_4 = c_{pA}(Au^0 p_A - Au^- p) \tag{22}$$

$\wp_1$ et $\wp_3$ sont les vitesses de transfert, depuis le niveau E_{AO} des électrons vers la bande de conduction et des trous vers la bande de valence. $\wp_2$ et $\wp_4$ sont les quantités équivalentes pour le niveau E_{DO} (fig. 6). c_{nA}, c_{pA}, c_{pD}, c_{pD} sont les coefficients de capture des électrons et des trous sur les niveaux E_{AO} et E_{DO}. n_A, p_A, n_D, p_D sont les concentrations équivalentes de ces niveaux dans les bandes de conduction et de valence. Lorsque l'équilibre thermique est atteint on a donc :

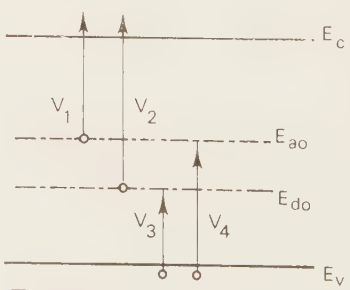

FIG. 6. — *Transfert de charge entre les niveaux de l'or et les bandes de conduction et de valence.*

$$\wp_1 = \wp_2 = \wp_3 = \wp_4 = 0. \tag{23}$$

L'expression (23) traduit que *toutes* les réactions suivantes sont équilibrées :

$$Au^0 + e \rightleftarrows Au^- + (E_C - E_{AO}) \quad (1)$$
$$Au^+ + e \rightleftarrows Au^0 + (E_C - E_{DO}) \quad (2)$$
$$Au^0 + p \rightleftarrows Au^+ + (E_{DO} - E_V) \quad (3)$$
$$Au^- + p \rightleftarrows Au^0 + (E_{AO} - E_V) \quad (4)$$

En appliquant la loi d'action des masses à ces équilibres on retrouve d'ailleurs les résultats de la statistique de Shockley-Last.

Montrons-le pour l'équilibre (1), la loi d'action des masses s'écrit :

$$\frac{Au^0 . n}{Au^-} \sim \exp\left(\frac{E_{AO} - E_C}{kT}\right) \quad (24)$$

en remplaçant Au^0, Au^- et n par leurs valeurs déduites de (5) (10) (11) et (14) on trouve :

$$\frac{Au^0 . n}{Au^-} = N_C \exp\left(\frac{E_{AO} - E_C}{kT}\right) \quad (25)$$

Étudions maintenant comment s'établit l'équilibre thermique. Pour cela supposons le cristal initialement à la température du zéro absolu. Cette hypothèse permet de définir des conditions intiales sûres puisqu'à cette température l'état de charge des impuretés se détermine immédiatement. Au temps zéro on porte le cristal à la température T. Les concentrations n, p, Au^-, Au^+, Au^0 évoluent. Cette évolution peut être décrite par les relations suivantes :

$$n(t + dt) = n(t) + [\nu_1(t) + \nu_2(t)]dt \quad (26)$$
$$p(t + dt) = p(t) + [\nu_3(t) + \nu_4(t)]dt \quad (27)$$
$$Au^-(t + dt) = Au^-(t) + [\nu_4(t) - \nu_1(t)]dt \quad (28)$$
$$Au^+(t + dt) = Au^+(t) + [\nu_2(t) - \nu_3(t)]dt \quad (29)$$
$$Au^0(t + dt) = Au^0(t) + [\nu_1(t) - \nu_2(t) + \nu_3(t) - \nu_4(t)]dt \quad (30)$$

Les différentes vitesses de transfert ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 ont des ordres de grandeur très différents. Il en résulte que les équilibres (1) (2) (3) (4) s'établissent successivement. Nous allons montrer que certaines étapes intermédiaires conduisent à une concentration de porteurs libres sensiblement constante dans le temps. La conductivité mesurée semble correspondre à ces états permanents, différents de l'équilibre thermique.

Matériau N. — Prenons pour exemple un cristal N contenant 10^{15} atomes d'or et 10^{13} atomes de phosphore par centimètre cube ce qui correspond à un rapport de compensation $C = 10^2$. Au zéro absolu les différentes concentrations figurant dans l'équation de neutralité électriquesont :

$$n = p = Au^+ = 0$$
$$Au^- = D^+ = 10^{13}\ cm^{-3} \qquad Au^0 = 10^{15}\ cm^{-3}.$$

Au temps zéro on porte le cristal à la température T = 300° K, les vitesses de transfert sont initialement (pour simplifier on suppose $C_{nA} = C_{pA} = c_{nD} = c_{pD} = 10^{-9}\ cm^3\ s^{-1}$) :

$$\nu_1 \simeq 2.10^{14}, \quad \nu_2 \simeq 3.10^{12},$$
$$\nu_3 \sim 0, \quad \nu_4 \simeq 2.10^{15}\ cm^{-3}\ s^{-1}.$$

On peut reconnaître dans l'établissement de l'équilibre thermique les étapes suivantes :

1re étape : L'équilibre (1) s'établit très rapidement en un temps de l'ordre de 10^{-6} s, à la fin de cette étape :

$$p \quad Au \qquad 0, \quad n \sim 2.10^8,$$
$$Au^- \simeq 10^{13}, \quad Au^0 \simeq 10^{15}\ cm^{-3}.$$

2e étape : ν_4 est initialement grand ($2.10^{15}\ cm^{-3}\ s^{-1}$), le transfert correspondant a pour effet d'augmenter Au^- et p, équations (27) et (28). Les trous ainsi créés sont rapidement capturés sur le niveau E_{DO}. La vitesse ν_3 devient négative et s'ajuste à la valeur de ν_4 : $\nu_3 \simeq -\nu_4$. Il en résulte, équation (27), que la concentration en trous reste sensiblement constante pendant cette étape. On a en effet :

$$c_{pD} Au^0 p \simeq c_{pA} Au^9 p_A \quad (31)$$
$$p \approx c_{pA} p_A / c_{pD} \quad (32)$$

soit $p \simeq 2.10^9\ cm^{-3}$.

Cette étape se termine lorsque l'équilibre (3) est atteint c'est-à-dire lorsque :

$$Au^+ \cdot Au^0 p / p_D \sim 10^{11}\ cm^{-3}$$

soit en un temps de 10^{-4} s puisque ν_3 et ν_4 sont de l'ordre de $10^{15}\ cm^{-3}\ s^{-1}$.

3e étape ; Au début de cette étape les concentrations sont :

$$n \simeq 2.10^8, \; p \simeq 2.10^9,$$
$$Au^- \simeq 10^{13}, \quad Au^+ \simeq 10^{11}, \quad Au^0 \simeq 10^{15}\ cm^{-3}$$

ν_4 est toujours de l'ordre de $2.10^{15}\ cm^{-3}\ s^{-1}$, les concentrations Au^- et p augmentant, les équilibres (1) et (3) sont déplacés respectivement dans le sens de l'émission d'électrons et de la capture de trous. Pour l'équilibre (3) on peut écrire :

$$\frac{Au^+ + \Delta Au^+}{p + \Delta p} = \frac{Au^0}{p_D} \sim 10^2 \quad (33)$$

Il en résulte que p augmente bien plus lentement que Au^+ et Au^- soit à une vitesse de $10^{13}\ cm^{-3}\ s^{-1}$ seulement.

L'équilibre thermique exigeant le transfert de 10^{13} électrons de la bande de valence sur le niveau E_{AO} s'établit théoriquement en un temps de l'ordre de 10^{-2} s. En fait l'évolution très lente de la conductivité observée au-dessous de 300° K avec les cristaux n semble montrer que les vitesses de transfert de charge entre les niveaux de l'or et les bandes sont très inférieures aux vitesses utilisées dans le calcul. La conductivité observée correspondrait donc à la deuxième étape c'est-à-dire à une concentration de trous de l'ordre de :

$$p \simeq c_{pA} . p_A / c_{pD} \quad (32)$$

sensiblement constante dans le temps puisque $\varphi_3 \simeq -\varphi_4$. La concentration en trous étant maintenue constante, la concentration en électrons dans la bande de conduction s'ajuste pour que :

$$n.p = n_i^2$$

d'où il résulte que :

$$n \simeq c_{pD} n_A / c_{pA} \qquad (34)$$

Si au moyen de ces valeurs de n et p on calcule le coefficient de Hall à champ faible :

$$R_H = \frac{1}{q} \cdot \frac{p\mu_p^2 - p\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \qquad (35)$$

en utilisant les valeurs numériques du tableau I, on trouve :

Échantillon N 10		
T °K	R_H calculé cm³/cb	R_H mesuré cm³/cb
300	-10^7	$-2\,10^8$
350	$-2,1.10^6$	$-8\,10^6$
400	$-3,6.10^4$	$-7\,10^5$

L'accord ne peut être quantitativement satisfaisant en raison de l'incertitude dans la connaissance de c_{pA} et c_{pD}. Il est qualitativement satisfaisant en ce qu'il permet d'interpréter le signe de R_H et la variation de R_H en $\exp\left(+\frac{0,57}{kT}\right)$ observés expérimentalement puisque n_A varie en $\exp\left(-\frac{0,54}{kT}\right)$ et p_A en $\exp\left(-\frac{0,57}{kT}\right)$.

Matériau P. — Prenons pour exemple un cristal N contenant 10^{15} atomes d'or et 10^{13} atomes de Bore par centimètre cube ce qui correspond à un rapport de compensation $C = 10^2$. Au zéro absolu, les différentes concentrations figurant dans l'équation de neutralité électrique sont :

$$n = p = Au^- = 0 \quad Au^+ = D^- = 10^{13}\ cm^{-3}$$
$$Au^0 \simeq 10^{15}\ cm^{-3}.$$

Au temps zéro on porte le cristal à 200° K. Les vitesses de transfert sont initialement :

$$\varphi_1 = 0, \quad \varphi_2 = 2.10^5,$$
$$\varphi_3 = 8,9.10^{13}, \quad \varphi_4 = 5,5.10^9\ cm^{-3}\ s^{-1}.$$

On peut reconnaître les étapes suivantes dans l'établissement de l'équilibre :

1re étape : L'équilibre (3) s'établit au 10^{-6} s à la fin de cette étape les concentrations sont les suivantes :

$$n \simeq 0, \quad p \simeq 9.10^7, \quad Au^+ \simeq 10^{13},$$
$$Au^- \simeq 0, \quad Au^- \simeq 10^{15}\ cm^{-3}.$$

2e étape : φ_4 est posisif, les concentrations Au^- et p augmentent. La création de trous déplace l'équilibre (3), d'après la relation (33) :

$$\frac{Au^+ + \Delta Au^+}{p + \Delta p} = \frac{Au^0}{p_D} \simeq 10^5$$

presque tous les trous sont capturés sur le niveau E_{DO}. Les concentrations Au^- et Au^+ augmentent à la vitesse $5,5.10^9\ cm^{-3}\ s^{-1}$, la concentration en trous n'augmente qu'à une vitesse de $5,5.10^4\ cm^{-3}\ s^{-1}$.

Un régime permanent est observé caractérisé par une concentration de trous donnée par :

$$p \simeq A.p_D/Au. \qquad (36)$$

L'établissement de l'équilibre thermique exige le transfert de 10^{11} charges négatives depuis la bande de valence jusqu'au niveau E_{AO}. Ce transfert demande, théoriquement, un temps de l'ordre de la dizaine de seconde. En fait d'après la remarque du paragraphe précédent les transferts sont bien plus lents et la conductivité observée correspond au régime permanent qui s'établit à la fin de la première étape.

La formule (40) permet d'interpréter la variation du coefficient de Hall en $\exp\left(\frac{0,35}{kT}\right)$ trouvée à basse température pour les échantillons p quelle que soit la valeur du rapport de compensation (fig. 2 et 3). Pour obtenir un accord entre les valeurs mesurées et calculées au moyen de l'expression (40) il faut supposer $Au \simeq 2,6.10^{15}\ cm^{-3}$ soit $C \simeq 5,8$ pour l'échantillon P9 (fig. 3) et $Au \simeq 6.10^{15}$, soit $C \simeq 900$ pour l'échantillon P10 (fig. 4). Ces valeurs de la concentration en or sont en bon accord avec celles déterminées expérimentalement dans les cristaux p sous-compensés.

Par contre nous ne sommes pas en mesure d'interpréter la variation du coefficient de Hall en $\exp\left(\frac{0,76}{kT}\right)$ observée au-dessus de 350° K sur les cristaux p fortement surcompensés. Les résultats expérimentaux semblent vérifier la relation empirique suivante :

$$p \simeq n_D Au/A. \qquad (37)$$

Conclusion sur les mesures de conductivité et de coefficient de Hall

Lorsque le rapport de compensation est inférieur à 1, nos résultats expérimentaux sont correctement interprétés par la statistique de Shockley-Last. Lorsque le rapport de compensation devient supérieur à 1 nos mesures confirment le désaccord observé par quelques auteurs entre les valeurs expérimentales et les valeurs

déduites de la statistique usuelle. Ces divergences semblent dues à ce que la conductivité mesurée ne correspond pas à l'équilibre thermique mais à un état métastable caractérisé par une concentration de porteurs sensiblement constante dans le temps.

Durée de vie des porteurs en excès dans le silicium dopé à l'or

L'or introduisant deux niveaux dans la bande interdite, la recombinaison sur les atomes d'or va mettre en jeu une statistique complexe. Cette statistique a été faite pour le régime permanent [9] [10] [11], mais n'a pas été complètement traitée dans le cas du régime transitoire. Fairfield [12] a analysé la recombinaison en régime transitoire dans le silicium dopé à l'or, mais s'est limité aux cas particuliers de la sous-compensation et des fortes injections. Dans les cristaux sous-compensés un seul niveau intervient : accepteur dans les matériaux n, donneur dans les matériaux p [13]. Dans les cristaux surcompensés on doit s'attendre à ce que les deux niveaux interviennent. Nous avons intégré le système des trois équations différentielles régissant la recombinaison, dans le cas du régime transitoire et des faibles injections. Nous avons utilisé une méthode analogue à celle décrite par Wertheim [14] pour la recombinaison sur un centre monovalent en présence de piégeage. Nous avons supposé que la plus grande des trois durées de vie qui s'introduisent, donne son allure à la décroissance de la photoconductivité et nous avons calculé numériquement cette durée de vie $\mathcal{C}_\infty$ au moyen d'une calculatrice CAB 500. Pour les matériaux n, la variation de $\mathcal{C}_\infty$ à 300° et 400° K avec le rapport de compensation C est montrée sur la figure 7. On voit que la compensation provoque un allongement de cette durée de vie.

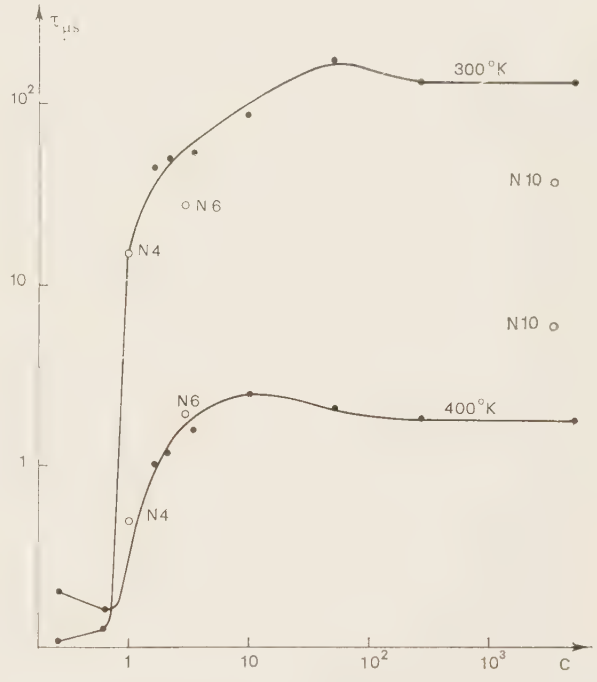

FIG. 7. — *Variation théorique de la durée de vie en fonction du rapport de compensation pour des cristaux n à 300 et 400° K.*

Les mesures de durée de vie rapportées dans la littérature ont été effectuées soit sur des échantillons sous-compensés par les méthodes de Van de Graff [13], photomagnétoélectrique-photoconductive [15] ou photodécroissance [12] soit sur des jonctions n^+p ou p^+n par la méthode du temps de recouvrement [13] [16] [12].

Mesures de durée de vie sur échantillons dopés à l'or

Nous avons étudié la variation avec la température de la durée de vie dans des cristaux n et p dopés à l'or, ayant des rapports de compensation compris entre 0,08 et 3 300. La mesure est effectuée en observant la décroissance de la conductivité après bombardement de l'échantillon avec des électrons de 100 keV [17]. La durée de vie est mesurée entre 78° et 450° K pour les échantillons sous-compensés ; pour les échantillons surcompensés la durée de vie n'est déterminée qu'aux températures assez élevées pour que la résistance du cristal soit inférieure à l'impédance d'entrée du système de mesure (1 M Ω).

La figure 8 montre les données relatives à trois échantillons n de résistivités initiales très voisines ($\simeq 1\ \Omega \times$ cm), dopés avec des quantités d'or croissantes telles que le rapport de compensation passe de 0,27 à 2,8. 1° Cristal DN1 (C = 0,27) : la variation de la durée de vie à une allure classique. L'échantillon étant sous-compensé, le seul niveau concerné par la recombinaison est le niveau accepteur. De cette mesure on peut déduire la variation avec la température de la section efficace de capture des trous sur E_{A0}. Nous trouvons $\sigma_{pA} \simeq 10^{-15}\ (T/300)^{-1}$ entre 200° et 450° K. Bemski [13] trouve $\sigma_{pA} \simeq 10^{-15}\ (T/300)^{-4}$. 2° Cristal DN2 (C $\simeq$ 0,59) l'allure de la courbe est semblable à celle obtenue par Bemski [13] pour un échantillon ayant un rapport de compensation de 0,67 (fig. 3 de la référence). 3° Cristal N6 (C $\simeq$ 2,8) on observe que la durée de vie est considé-

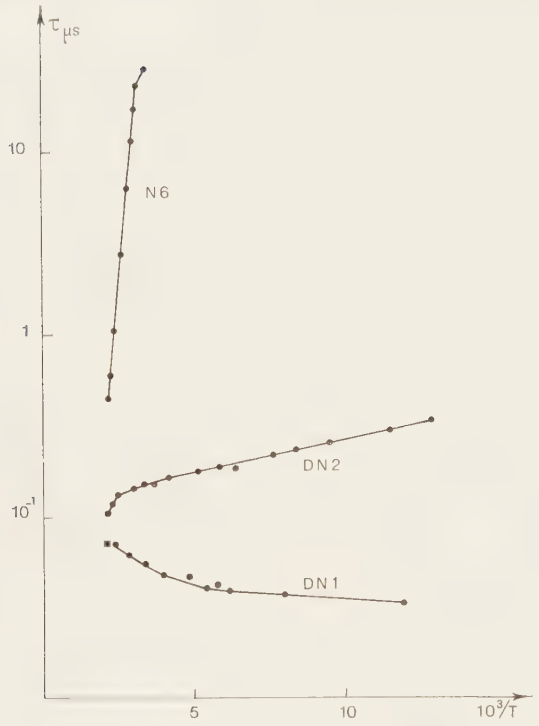

FIG. 8. — *Variation de la durée de vie avec la température pour 3 échantillons* N.
DN1 C ≃ 0,27, DN2 C ≃ 0,59, N6 C ≃ 2,8.

rablement allongée et qu'elle décroît rapidement lorsque la température augmente.

Ce comportement a été systématiquement observé quand le rapport de compensation devient supérieur à 1 que le matériau soit *n* ou *p*. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la durée de vie à 300° et 400° K, ainsi que la pente de la courbe log $\mathcal{C}/T^{-1}$ pour différents échantillons *n* et *p* surcompensés.

Échantillons	C	$\mathcal{C}$ à 300 °K (μs)	$\mathcal{C}$ à 400 °K (μs)	Pente en eV
N4	1	9	0,5	0,39
N6	2,8	28	2	0,36
N10	3,300	34	6	0,39
P8	4,5	5	1	0,17
P9	5,8	6,5	1,3	0,17

On voit que la dépendance en température de la durée de vie est totalement différente pour les cristaux *n* et *p*, mais qu'elle n'est pas sensiblement influencée par le rapport de compensation.

A notre connaissance aucun expérimentateur n'a signalé un allongement de la durée de vie lorsque le rapport de compensation devient supérieur à 1 (Bullis [4] mentionne cependant que la surcompensation devrait augmenter la durée de vie des minoritaires). Ceci peut s'expliquer par le fait que, dans les travaux publiés, la durée de vie des matériaux surcompensés est déduite du temps de recouvrement d'une diode. Or dans cette méthode, l'essentiel de la recombinaison s'effectue dans la région des contacts qui étant fortement dopée se trouve sous-compensée.

Nous avons tenté d'interpréter nos mesures au moyen de la statistique classique développée au paragraphe 7. Dans ce but nous avons reporté sur la figure 7 les valeurs de $\mathcal{C}$ à 300° et 400° K pour les cristaux N4, N6, N10. L'accord n'est pas satisfaisant, en particulier la pente des courbes log $\mathcal{C}/T^{-1}$ prévue par la statistique classique correspond à 0,54 eV au lieu de 0,36 eV, trouvé expérimentalement. Nous avons alors essayé d'expliquer nos résultats en supposant qu'un piégeage s'établit lorsque le rapport de compensation devient supérieur à 1. L'apparition d'un piégeage est en effet caractérisée par un allongement de la durée de vie et sa croissance rapide lorsque la température décroît [18] [19].

Modèle de recombinaison proposé

Matériau N. — Lorsque le rapport de compensation est inférieure à 1, le niveau accepteur de l'or est saturé par les électrons des donneurs du groupe V (fig. 9),

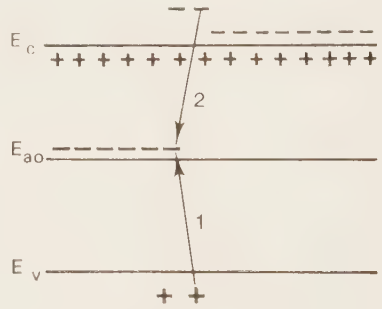

FIG. 9. — *Recombinaison dans un cristal* N *sous compensé.*

pratiquement tous les atomes d'or sont négatifs. La recombinaison des porteurs en excès se fait de la façon suivante : 1° un atome d'or négatif capture un trou et devient neutre ; 2° l'atome d'or devenu neutre capture un électron retournant dans l'état de charge négatif. Ces deux opérations s'effectuent successivement sur le même atome d'or :

$$Au^- + Si^+ \rightleftarrows Au^0 + Si^* + e \rightleftarrows Au^{-*} + Si^* \quad (38)$$

Les atomes ayant reçu de l'énergie au moment du transfert de charge, sont affectés d'un astérisque. Notons que le premier équilibre est déplacé dans le sens de la recombinaison du fait qu'un des produits de la réactions, Au^0, est engagé dans une seconde réaction.

Lorsque le rapport de compensation est supérieur à 1

de nombreux atomes d'or sont neutres. La recombinaison se fait de la façon suivante (fig. 10) :

1° les électrons en excès vont se fixer sur les atomes d'or neutres agissant comme accepteurs

$$Au_1^0 + e \rightleftarrows Au_1^{-*} \tag{39}$$

2° les trous en excès vont se fixer soit sur les atomes négatifs

$$Au_2^- + Si_2^+ \rightleftarrows Au_2^0 + Si_2^* \tag{40}$$

soit sur les atomes d'or neutres agissant comme donneurs

$$Au_3^0 + Si_3^+ \rightleftarrows Au_3^+ + Si_3^* \tag{41}$$

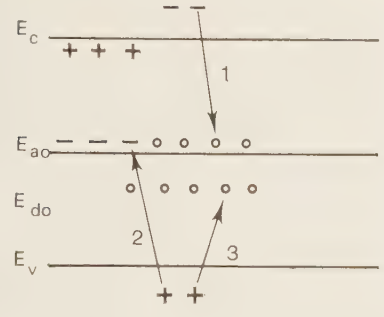

FIG. 10. — *Recombinaison dans un cristal* N *surcompensé.*

Ces trois réactions se produisent simultanément sur des atomes d'or occupant des positions différentes dans le réseau cristallin. En outre les atomes Au_1, Si_2, Si_3 se trouvent dans un état excité et auront tendance à réémettre l'électron capturé, d'autant plus que (contrairement à ce qui passe dans le matériau sous-compensé), les équilibres (39) (40) (41) ne sont pas déplacés dans le sens de la recombinaison puisque les produits des réactions ne se trouvent pas engagés dans d'autres équilibres. Ces mécanismes permettent de comprendre la diminution de la vitesse de recombinaison lorsque le rapport de compensation devient supérieure à 1.

On peut imaginer que la recombinaison s'effectue de la façon suivante. Les électrons sont capturés sur le niveau accepteur de l'or. Les trous ayant le choix entre le niveau accepteur et le niveau donneur vont choisir le second l'énergie à évacuer n'étant alors que de 0,35 eV. Mais à ce moment, le cristal n'est pas revenu à son état d'équilibre puisque les concentrations en atomes d'or négatifs et positifs sont plus grandes qu'à l'équilibre thermique. Pour que la recombinaison s'achève, il faut que les porteurs en excès des deux types soient capturés sur le même niveau. Le réarrangement des porteurs capturés exige la réémission des électrons ou des trous dans la bande de conduction ou de valence. La réémission des trous est plus probable puisque l'énergie nécessaire n'est alors que de 0,35 eV. Ce processus de réémission étant très lent, il donnera son allure à la décroissance de la conductivité, d'où une variation de la durée de vie en exp $(0{,}35/kT)$ conforme aux résultats expérimentaux.

Calculons la durée de vie prévue par ce modèle dans un matériau surcompensé. A l'instant initial un certain nombre de paires sont créées : $n_0 = p_0$. Les vitesses de capture des trous en excès sur le niveau accepteur et le niveau donneur sont :

$U_{pA} = C_{pA} Au^- \Delta p$ et $U_{pD} = C_{pD} Au^0 \Delta p$; C_{pA} et C_{pD} coefficients de capture des trous sur E_{Ao} et E_{Do}. Le nombre de trous capturés sur le niveau donneur Δp_D se déduit du rapport de ces vitesses :

$$\Delta p_D \simeq \Delta p_0 C_{pD} Au^0 (C_{pD} Au^0 + C_{pA} Au^-)^{-1} \tag{42}$$

La vitesse de réémission depuis le niveau donneur vaut : $C_{pD} \cdot p_D \cdot \Delta p_D$ (p_D concentration équivalente de E_{Do}, dans la bande de valence). Finalement la durée de vie est donnée par :

$$\mathcal{C} \simeq \Delta p_0 (C_{pD} p_D \Delta p_D)^{-1} \tag{43}$$

Les durées de vie calculées au moyen des formules (42) et (43) pour l'échantillon N6 à 300° et 400° K et N10 à 400° K sont respectivement 80, 2 et 6 µs. Les valeurs expérimentales correspondantes sont 89, 1,4 et 1,4 µs. L'accord est relativement bon.

Matériau *p*. — Sous-compensation : Les atomes d'or sont pratiquement tous positifs. La recombinaison se fait par capture successive sur le même atome d'or d'un électron, puis d'un trou.

Surcompensation : Les trous sont capturés sur le niveau donneur de l'or E_{Do}. Les électrons ont le choix entre trois niveaux : 1° niveau donneur de l'or ; 2° niveau accepteur de l'or ; 3° niveau accepteur des centres A (association lacune oxygène en $E_c - 0{,}17$ eV). L'énergie à évacuer n'étant dans le troisième cas que de 0,17 eV, les électrons se fixent d'abord sur les centres A, d'où ils devront être réémis dans la bande de conduction pour être capturés sur le niveau donneur. Cette réémission gouverne la recombinaison, il en résulte une variation de la durée de vie en exp $(0{,}17/kT)$ conforme à l'expérience.

Mesures de durée de vie sur échantillons dopés à l'or et irradiés

La figure 11 montre les résultats de deux irradiations effectuées sur un échantillon DN2 de type *n* sous-compensé ($C = 0{,}59$) ; courbe 0 avant irradiation, courbes 1 et 2 après irradiation avec des électrons de 280 keV. On voit apparaître un piégeage très net qui cesse vers 250° à 300° K. On sait [17] que le rayonnement

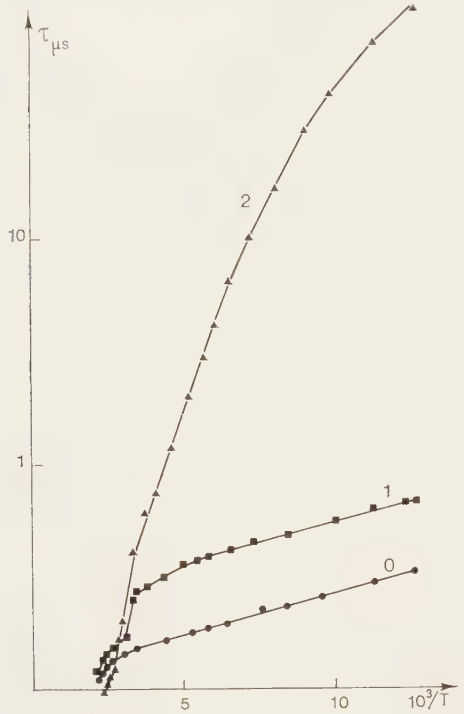

FIG. 11. — *Variation de la durée de vie avec la température.*
Cristal DN2 (C ≃ 0,59). Courbe O : avant irradiation. Courbes 1 et 2 après deux séries d'irradiation avec des électrons de 280 keV.

introduit dans les matériaux *n* des centres accepteurs, il en résulte une augmentation du rapport de compensation qui s'écrit maintenant : (Au + V)/D, V étant la concentration des défauts introduits. L'apparition d'un piégeage après irradiation s'interprète donc simplement par le fait que le rapport de compensation devient supérieur à 1. Le piégeage disparaît à température élevée, lorsque les accepteurs introduits par le rayonnement cessent d'être actifs, le rapport de compensation redevenant inférieur à 1. L'échantillon DN2 ayant été enrichi en oxygène pendant le traitement de diffusion d'or effectué dans l'air, les défauts introduits sont des centres A. En utilisant la section efficace de création de ces centres déterminée par ailleurs (voir référence [17]), on peut montrer que l'irradiation fait passer le rapport de compensation de 0,59 à 1,7.

Dans le cas de ces expériences, le modèle de recombinaison proposé devient le suivant : 1° A basse température, les électrons des donneurs du groupe V tombent sur le niveau accepteur de l'or qu'ils saturent et sur le niveau E_c — 0,17 eV qu'ils ne peuvent saturer entièrement. Il en résulte qu'un certain nombre de centres A sont neutres et capturent très rapidement les électrons en excès, tandis que les trous en excès peuplent le niveau accepteur de l'or. Les électrons devont donc être réémis dans la bande de conduction pour être capturés par les atomes d'or. 2° A température élevée : la capture nette des électrons en excès sur les centres A diminue en raison de l'importance que prend la réémission. L'effet de piégeage disparaît donc.

Conclusion sur les mesures de durée de vie

L'introduction d'or dans le silicium diminue considérablement la durée de vie dans les matériaux sous-compensés. Par contre lorsque le rapport de compensation devient supérieur à 1 nos résultats montrent que la durée de vie s'allonge et qu'elle croît rapidement lorsque la température décroît. Cet effet n'a pas encore été signalé à notre connaissance. Il semble apparaître systématiquement lorsque la concentration des centres profonds devient supérieure à celle des impuretés de dopage. Il est en effet observé non seulement avec les cristaux *n* ou *p* surcompensés par diffusion d'or, mais aussi avec les échantillons *n* irradiés lorsque la concentration des défauts accepteurs introduit devient supérieure à celle des impuretés de dopage. Enfin nous avons vérifié qu'il apparaît également si on soumet un échantillon *n* sous-compensé par diffusion d'or à une irradiation suffisante pour provoquer la surcompensation. Nous avons vu que les statistiques classiques de recombinaison en régime transitoire ne permettent pas d'interpréter ce phénomène. Nous proposons l'explication suivante : lorsque le rapport de compensation est inférieur à 1, tous les centres profonds sont dans le même état de charge, la capture des électrons et des trous en excès se fait successivement sur le même niveau. Lorsque le rapport de compensation est supérieur à 1, des centres de recombinaison ayant des états de charge différents coexistent de sorte que la capture des deux types de porteurs en excès s'effectue d'abord sur des niveaux différents. Un réarrangement des charges fixées sur les centres est alors nécessaire. Ce réarrangement exige la réémission d'un type de porteurs, suivie de leur capture sur le niveau qui a piégé l'autre type de porteurs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. B. COLLINS, R. O. CARLSON et C. J. GALLAGHER. — *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1168.
[2] W. SHOCKLEY et J. T. LAST. — *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 392.
[3] B. I. BOLTAKS, G. S. KULIKOV et R. S. MALKOVICH. — *Sov. Phy. Sol. State*, 1960, **2**, 167.
[4] W. M. BULLIS. — *Solid state El.*, 1966, **9**, 143.
[5] W. R. WILCOX, T. J. LACHAPELLE et D. M. FORBES. — *J. of Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 1977.
[6] G. J. SPROKEL et J. M. FAIRFIELD. — *J. of Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 201.

[7] MARTIN, HAAS et RAITHEL. — *Solid state El.*, 1966, **9**, 83.
[8] W. C. DASH. — *J. A. P.*, 1960, **31**, 2275.
[9] C. T. SAH et W. SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1103.
[10] S. G. KALASHNIKOV et K. P. TISSEN. — *F. T. T.*, 1959, **1**, 545.
[11] M. NAGAE. — *J. of Phys. Soc. of Japan*, 1963, **18**, 207.
[12] J. M. FAIRFIELD et B. V. GOKHALE. — *Solid state Electronics*, **8**, 685.
[13] G. BEMSKI. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 1515.
[14] G. K. WERTHEIM. — *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1272.
[15] L. P. ADDA. — Thèse PhD Lehig University, 1962.
[16] A. E. BAKANOVSKI et J. M. FORSTER. — *B. S. T. J.*, 1960, **39**, 87.
[17] A. VAPAILLE. — *Annales de Physique*, 1968, t. **3**.
[18] O. L. CURTIS et J. M. CRAWFORD. — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1731.
[19] S. M. RYVKIN et I. D. YAROSHETSKII. — *Sov. Phys. Sol. State*, 1961, **2**, 1771.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL